

TiO₂/沸石复合光催化剂的制备及其对盐酸四环素的光降解

谭万春^{1,2}, 谢晟盛^{1*}, 彭诗梦¹, 曾余婷¹, 聂小保^{1,2}, 王云波^{1,2}, 万俊力^{1,2}

(1. 长沙理工大学水利工程学院, 湖南 长沙 410114;

2. 水沙科学与水灾害防治湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410114)

摘要:用溶胶-凝胶法制备 TiO₂/沸石复合光催化剂, 采用 X 射线衍射仪、拉曼光谱等分析手段对其进行了表征, 通过试验探究复合光催化剂降解水中盐酸四环素的影响因素及其规律, 同时对催化剂稳定性作评价。结果表明, 当复合光催化剂投加量为 4 g/L, 盐酸四环素初始质量浓度为 20 mg/L, pH 值为 4.47, 暗反应 30 min, 紫外光照 120 min 时, 盐酸四环素去除率可达 91.7%。催化剂的稳定性试验表明, 复合光催化剂在重复使用 4 次以内时去除率可保持在 80% 左右。

关键词: 盐酸四环素; 溶胶-凝胶法; TiO₂/沸石复合光催化剂

中图分类号: O643.36; X505 **文献标志码:** B **文章编号:** 1006-2009(2019)06-0049-04

Photocatalytic Degradation of Tetracycline Hydrochloride in Water by TiO₂/Zeolite

TAN Wan-chun^{1,2}, XIE Sheng-sheng^{1*}, PENG Shi-meng¹, ZENG Yu-ting¹,

NIE Xiao-bao^{1,2}, WANG Yun-bo^{1,2}, WAN Jun-li^{1,2}

(1. School of Hydraulic Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha, Hunan 410114, China; 2. Key Laboratory of Water-Sediment Sciences and Water Disaster

Prevention of Hunan Province, Changsha, Hunan 410114, China)

Abstract: The composite catalyst of zeolite-supported TiO₂ prepared by sol-gel method was characterized by XRD, Raman Spectrum, etc. The influence factors and laws of tetracycline hydrochloride degradation in water were studied. The stability of the composite catalyst was evaluated. Test results showed that in the condition of 4.47 of pH, 30 min of dark reaction and 120 min of UV irradiation, the removal rate of 20 mg/L tetracycline hydrochloride reached to 91.7%. Results of stability experiment showed that it kept 80% removal rate after the composite catalyst being reused for 4 times.

Key words: Tetracycline hydrochloride; Sol-gel method; TiO₂/Zeolite composite catalyst

四环素类抗生素是由人工合成或者在放线菌繁殖过程中产生的代谢产物中提取的一种能够抑制或者杀灭微生物的化合物^[1-2], 能够抑制细菌的生长与繁殖^[3]。然而, 该类抗生素经动物体代谢后却无法完全分解, 在进入环境后发生降解^[4-5], 且其降解、代谢产物活性虽然相较于抗生素有所降低, 但是其毒性却增强^[6], 近年来引起人们的广泛关注。目前, 光催化降解是降解水中抗生素的研究热点^[7], 故制备高效经济的光催化材料是目前研究者关心和迫切需要研究的问题。

二氧化钛具有催化活性高、价格便宜、稳定性

好及无二次污染等优点, 被广泛应用于农药废水、酚类废水、染料废水及抗生素废水等降解处理, 成为备受关注的一种光催化剂^[8]。二氧化钛虽然光催化作用强, 但二氧化钛粉末颗粒小、易团聚, 存在

收稿日期: 2018-09-25; 修订日期: 2019-11-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (NO. 51458068、NO. 51309032); 湖南省教育厅科学研究重点基金资助项目 (NO. 16A009)

作者简介: 谭万春 (1975—), 男, 河北保定人, 副教授, 博士, 主要从事水处理理论及工艺研究。

* 通信作者: 谢晟盛 E-mail: xiess1994@163.com

分离、回收困难等问题,将二氧化钛固定于载体上成为解决该问题的有效途径。今以盐酸四环素为研究对象,针对沸石负载 TiO_2 光催化氧化对盐酸四环素的降解作用,对沸石负载 TiO_2 复合光催化剂进行表征,探讨盐酸四环素初始质量浓度、pH 值、催化剂投加量、反应时间等一系列因素对盐酸四环素处理效果的影响,得到最佳反应条件,将其用于催化剂稳定性试验。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

盐酸四环素、无水乙醇、冰醋酸、硝酸铵、30% 过氧化氢、氢氧化钠、盐酸(分析纯),钛酸丁酯(化学纯),合肥博美生物科技有限责任公司;100 目人工自制沸石,试验过程中所有溶液配制均使用去离子水。

1.2 $\text{TiO}_2/\text{沸石}$ 复合光催化剂的制备

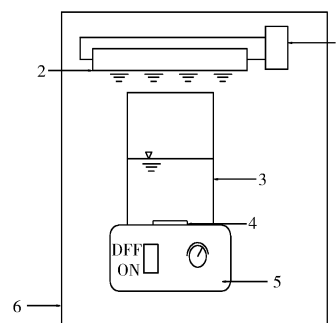
负载型光催化剂采用溶胶-凝胶法制备^[9-10]。取 7.2 mL 钛酸丁酯溶于 20 mL 无水乙醇中,加入 1.2 mL 乙酸,混合搅拌 0.5 h,再加入一定量 100 目沸石,使得 TiO_2 与沸石质量比为 34:100,搅拌 2 h,形成 A 液。称取 1.7 g 硝酸铵置于 5.6 mL 去离子水中,加入 4.3 mL 无水乙醇搅拌形成混合溶液 B。将 B 滴加至 A 中,直至形成凝胶停止搅拌,将湿凝胶密闭陈化 12 h,再置于 50 °C 下恒温干燥 48 h,得到干凝胶。研磨成颗粒状置于 450 °C 下煅烧 4 h 后降至室温,得到 $\text{TiO}_2/\text{沸石}$ 复合光催化材料。以相同的技术方法,制备过程不加入沸石制得纯 TiO_2 。

1.3 试验装置

光反应器装置见图 1。反应器为 500 mL 烧杯,光源为飞利浦 T8 型紫外灯。将一定浓度的盐酸四环素溶液 500 mL 置于容积为 500 mL 烧杯中,加入一定量的 $\text{TiO}_2/\text{沸石}$ 复合光催化剂,整个反应保持转速不变,暗反应 30 min 使整个体系达到吸附平衡,然后紫外光照 120 min,并使用移液枪每隔 10 min 取样 5 mL 测定。

1.4 分析与测定

取出的样品使用津腾针筒式滤膜(天津市津腾实验设备有限公司)过滤(孔径 0.45 μm)后,再用 UV-1800 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司)在其最大吸收峰 λ_{max} 为 356 nm 处测其吸光度。盐酸四环素溶液的去除率按下式计算:



1—电源; 2—紫外灯; 3—烧杯; 4—搅拌子;
5—磁力搅拌器; 6—密闭容器。

图 1 光催化试验装置

Fig. 1 The equipment of photocatalysis experiments

$$\eta = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: η 为相对应的去除率,% ; A_0 为盐酸四环素溶液初始吸光度; A 为光照一定时间以后盐酸四环素溶液吸光度; C_0 为盐酸四环素溶液初始质量浓度,mg/L; C 为光照一定时间以后盐酸四环素溶液质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 $\text{TiO}_2/\text{沸石}$ 复合光催化剂的分析及表征

2.1.1 XRD 分析

TiO_2 沸石复合光催化剂、纯 TiO_2 和沸石的 XRD 分析见图 2(a)(b)(c)。由图 2 可见,纯 TiO_2 与复合光催化剂显示出了相同的锐钛矿型特征峰,说明 TiO_2 已成功负载在沸石表面,且以锐钛矿的形式存在。有研究认为^[11],锐钛矿型 TiO_2 晶格中的缺陷比金红石型多,能产生的氧空位更多,俘获电子能力更强,因而锐钛矿型光催化活性更高。

2.1.2 拉曼光谱分析

拉曼光谱分析结果表明,沸石原样并没有出现与 TiO_2 晶体相吻合的拉曼峰,而纯 TiO_2 与 $\text{TiO}_2/\text{沸石}$ 复合光催化剂在 147 cm^{-1} 、198 cm^{-1} 、398 cm^{-1} 、515 cm^{-1} 、640 cm^{-1} 处均出现了相应的特征峰,且峰形完善,说明已制备出具有锐钛矿晶型结构的 $\text{TiO}_2/\text{沸石}$ 复合光催化剂材料。

2.2 复合光催化剂去除盐酸四环素的效果及影响因素

2.2.1 催化剂投加量的影响

在一定的磁力搅拌作用下,5 份初始 pH 值为

4.47, 500 mL 20 mg/L 的盐酸四环素溶液中分别投加 2 g/L ~ 6 g/L 的 TiO_2 /沸石复合光催化剂, 暗反应 30 min, 紫外光照 (40 W 紫外灯照射, 光照强度为 $4.9 \times 10^4 \text{ W/m}^3$) 120 min, 结果见图 3。

由图 3 可见, 当投加量为 2 g/L ~ 5 g/L 时, 随着投加量增加, 盐酸四环素的去除率也相应提高, 由 55.99% 增加到 97.74%。当投加量增加到 6 g/L 时, 盐酸四环素的去除率变化不大, 去除率为 97.55%。这是由于在投加量较低时, 紫外光照射下产生的羟基自由基有限, 处理效率不高, 随着投加量增高, 产生的羟基自由基随之增多, 从而去除率得到提高^[12]。而当催化剂浓度过高时, 会对入射的紫外光产生屏蔽和散射作用, 降低光能利用率, 影响溶液内部的催化剂颗粒对紫外光的吸收^[13], 从而出现投加量增大, 去除率却变化不大, 甚至略有下降的情况。当复合光催化剂投加量为 4 g/L 时, 对盐酸四环素的去除率提升效果显著, 故确定催化剂最佳投加量为 4 g/L。

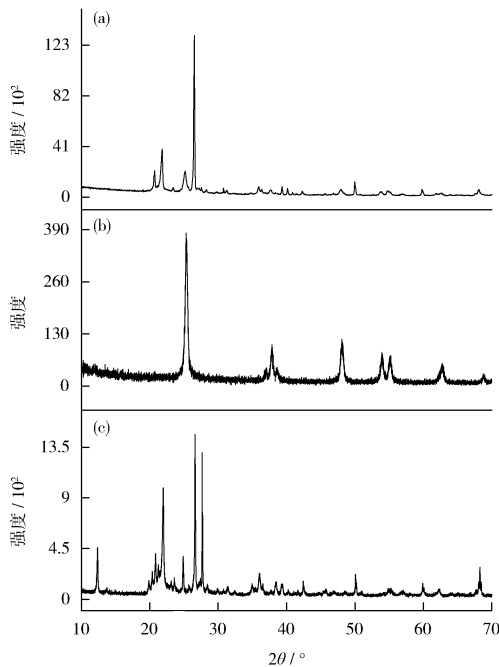


图 2 3 种催化剂的 XRD 分析

Fig. 2 XRD analysis of three catalysts

2.2.2 盐酸四环素初始浓度的影响

在一定磁力搅拌作用下, 6 份初始 pH 值为 4.47, 质量浓度分别为 10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L、25 mg/L、30 mg/L、40 mg/L 的盐酸四环素溶液中分别投加 2 g TiO_2 /沸石复合光催化剂, 暗反应

30 min, 紫外光照 (40 W 紫外灯照射, 光照强度为 $4.9 \times 10^4 \text{ W/m}^3$) 120 min。结果表明, 当溶液初始质量浓度从 10 mg/L 升到 40 mg/L 时, 复合催化剂对盐酸四环素的去除率先升高后下降, 并在 40 mg/L 时下降明显。这是由于当溶液质量浓度较低时, 复合催化剂表面的吸附位点未达到充分饱和, 随着初始浓度的升高, 吸附在催化剂表面的盐酸四环素分子增多, 有利于去除率的提高。可在催化剂表面形成的羟基自由基的初始数量是恒定的, 初始质量浓度过高会使自由基与盐酸四环素分子有效结合对数降低, 使得去除率下降^[14]。故确定盐酸四环素的初始质量浓度为 20 mg/L。

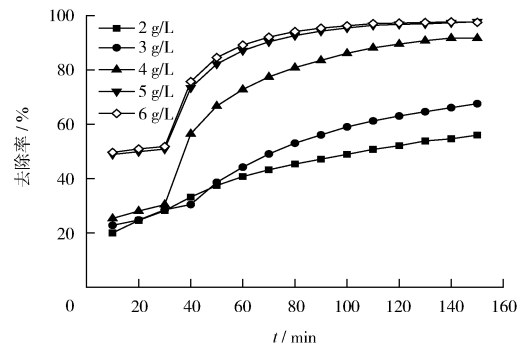


图 3 投加量对去除效果的影响

Fig. 3 Effect of dosage on removal efficiency

2.2.3 初始 pH 值的影响

在一定磁力搅拌作用下, 9 份 500 mL 20 mg/L 的盐酸四环素溶液中均投加 2 g TiO_2 /沸石复合光催化剂, 调节溶液 pH 值分别为 3、4、4.47、5、6、7、8、9、10, 暗反应 30 min, 紫外光照 (40 W 紫外灯照射, 光照强度为 $4.9 \times 10^4 \text{ W/m}^3$) 120 min。试验表明, 当 pH 值为 3 时去除率为 87.73%, 当 pH 值为 4 和 5 时去除率达 90% 以上, 当 pH 值为 4.47 时去除率高于 pH 值 = 4 与 pH 值 = 5 时的去除率, pH 值为 6 和 7 时有较好的去除率, pH 值为 8 和 9 时去除率明显降低, pH 值 = 10 时去除率急剧下降。Chang 等^[15]认为在不同溶液 pH 值下, 盐酸四环素以不同的形式存在。詹豪强等^[16]认为 TiO_2 光催化剂存在“零电荷点”, 当 pH 值较低时, TiO_2 表面带正电荷, 当 pH 值较高时, TiO_2 表面带负电荷, 在试验条件下, pH 值为 4.47 时, 盐酸四环素与复合光催化剂表面间的静电作用最大, 从而使得去除率增大。

2.2.4 光照强度的影响

在一定磁力搅拌作用下, 向 5 份初始 pH 值为

4.47, 500 mL 20 mg/L 的盐酸四环素溶液中投加 2 g TiO_2 /沸石复合光催化剂, 暗反应 30 min, 分别用 20 W、40 W、60 W、80 W、100 W 紫外光照(对应的光照强度分别为 $2.4 \times 10^4 \text{ W/m}^3$ 、 $4.9 \times 10^4 \text{ W/m}^3$ 、 $7.3 \times 10^4 \text{ W/m}^3$ 、 $9.8 \times 10^4 \text{ W/m}^3$ 、 $1.2 \times 10^5 \text{ W/m}^3$) 120 min。试验表明, 随着光照强度的增大其去除效率也增大, 且当光照强度为 $2.4 \times 10^4 \text{ W/m}^3$ 时, 去除率达到 88.47%。这是由于光照强度增大, TiO_2 接受光子的量增多, 激发产生的光生电子-空穴对越多, 相应生成的羟基自由基类强氧化物质越多, 从而体系光催化效果越好, 对盐酸四环素的去除效果也越好^[17]。这表明 TiO_2 /沸石复合光催化剂只需要较低的光照强度, 就能大量接受光子激发产生羟基自由基。

2.2.5 复合催化剂的稳定性

在一定磁力搅拌作用下, 向初始 pH 值为 4.47, 500 mL 20 mg/L 的盐酸四环素溶液中投加 2 g 经回收的 TiO_2 /沸石复合光催化剂, 暗反应 30 min, 紫外光照(40 W 紫外灯照射, 光照强度为 $4.9 \times 10^4 \text{ W/m}^3$) 120 min。试验表明, 1 次回收、2 次回收、3 次回收、4 次回收重复使用的催化剂降解去除率分别为 91.70%、80.61%、79.78% 和 79.03%, 5 次回收重复使用的催化剂去除率只有 65.37%。分析其原因可能是附着在沸石表面的 TiO_2 细小颗粒在第 1 次处理盐酸四环素时出现脱落, 当颗粒状 TiO_2 从沸石表面脱落以后, TiO_2 膜在沸石表面附着较为稳定, 当第 5 次继续使用时, 附着在沸石表面的 TiO_2 膜开始出现脱落。故 TiO_2 /沸石复合光催化剂在重复使用 4 次以内时可保持较高的去除率, 具有较好的稳定性。

3 结语

采用溶胶-凝胶法成功制备了 TiO_2 /沸石复合光催化剂, 在优化的光催化反应条件(复合光催化剂投加量为 4 g/L, 溶液初始 pH 值为 4.47, 紫外光照强度为 $4.9 \times 10^4 \text{ W/m}^3$, 暗反应 30 min, 紫外光照 120 min)下, 复合光催化剂对盐酸四环素的去除率可达 91.7%, 且复合催化剂经 4 次循环使用后盐酸四环素去除率均可保持在 80% 左右, 催化性质稳定, 具有良好的循环使用性。说明将 TiO_2 负载在沸石上可充分发挥其光催化降解作用, 且 TiO_2 /沸石复合光催化剂制备工艺简单、成

本低、制备和回收过程绿色环保, 为今后在实际应用中利用载体负载 TiO_2 催化降解抗生素类废水提供了理论参考。

[参考文献]

- [1] 那广水, 陈彤, 张月梅, 等. 中国北方地区水体中四环素族抗生素残留现状分析[J]. 中国环境监测, 2009, 25(6): 78-80.
- [2] 罗钰, 白波, 王洪伦, 等. Mn@海藻酸微球吸附去除盐酸四环素及其类 Fenton 再生[J]. 环境科学学报, 2017, 37(5): 1732-1741.
- [3] 高立红, 史亚利, 厉文辉, 等. 抗生素环境行为及其环境效应研究进展[J]. 环境化学, 2013, 32(9): 1619-1633.
- [4] 孙雨, 丁剑楠, 卢婕, 等. 长江南京段新兴污染物污染特征及风险评估[J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29(2): 26-30.
- [5] 王明珠, 陈玲, 赵宏宇, 等. 养殖对虾中抗生素的残留及其健康风险[J]. 环境监测管理与技术, 2018, 30(2): 34-38.
- [6] 李伟明, 鲍艳宇, 周启星. 四环素类抗生素降解途径及其主要降解产物研究进展[J]. 应用生态学报, 2012, 23(8): 2300-2308.
- [7] VERA H, LÚCIA S. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-A review[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(10): 2304-2347.
- [8] 罗力莎, 邹东雷, 陈宇溪, 等. 负载型银掺杂二氧化钛光催化降解盐酸四环素特性研究[J]. 环境与健康杂志, 2017, 34(9): 820-824.
- [9] 吴子豹, 黄妙良, 杨媛媛, 等. 负载型 TiO_2 复合材料对甲基橙的吸附行为及光催化降解动力学[J]. 精细化工, 2007(1): 21-26.
- [10] HARI-BALA, ZHAO J Z, JIANG Y Q, et al. A novel approach to synthesis of high-dispersed anatase titania nanocrystals[J]. Materials Letters, 2005, 59: 1937-1947.
- [11] 崔玉民, 张文保, 洪文珊. 二氧化钛光催化薄膜[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 15-29.
- [12] CHANG M Y, HSIEH Y H, CHENG T C. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol wastewater using porphyrin/ TiO_2 complexes activated by visible light[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(14): 3888-3891.
- [13] 石中亮, 姚淑华, 华丽. 沸石负载 TiO_2 光催化降解造纸废水研究[J]. 非金属矿, 2007, 30(4): 46-49.
- [14] 刘利伟, 吴小莲, 莫测辉, 等. TiO_2 光催化降解水中喹诺酮类抗生素[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2012, 43(8): 3300-3307.
- [15] CHANG P H, LI Z H, JEAN J S, et al. Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non-swelling clay mineral illite[J]. Applied Clay Science, 2012, 67-68: 158-163.
- [16] 詹豪强, 田禾. 萘酚偶氮染料光化学氧化及其降解机理研究进展[J]. 染料工业, 1997, 32(4): 7-12.
- [17] 方送生, 蒋引珊, 王安平, 等. TiO_2 改性天然沸石的光催化性能[J]. 非金属矿, 2004, 27(1): 14-16.